

Stabilitätsbed.

$$\frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_v} \leq 0$$

notwendig

Beispiele :

a) $k\lambda_0 = \frac{1}{T}$, $k\lambda_1 = \frac{p}{T}$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \leq 0$$
 fluides System

d.h. isotherme Kompressibilität.

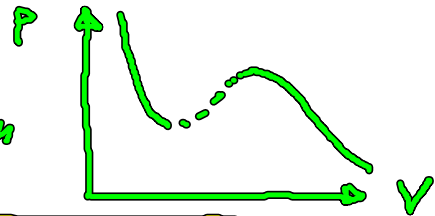
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \geq 0$$

Le Chatelier - Braun - Prinzip:

$$\Delta V < 0 \Rightarrow \Delta p > 0$$

Kompression

Druck nimmt zu
("Widerstand")



b) Magn. System: $k\lambda_1 = -\frac{B}{T}$
(magn. Susz. $\chi_M = \frac{M}{H}$)

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \geq 0$$

c) Diffusion: $k\lambda_1 = -\frac{\mu}{T}$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T \geq 0$$

d) Wärmekapazitäten

Da $-\frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_\mu} \delta \lambda_\mu \delta \lambda_\nu \geq 0$ eine Eigenschaft der Matrix

$$\text{ist } -\frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\nu \lambda_\mu = \frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_\mu} \frac{\partial I}{\partial \langle M^v \rangle} \lambda_\mu = \frac{\partial I}{\partial \lambda_\mu} \lambda_\mu \geq 0$$

$$S = -kI, \lambda_0 = \frac{1}{kT}, \lambda_1 = \frac{p}{kT} :$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_0} \right)_p \left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_0} \right)_p \lambda_0 = \frac{k}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda_0} \right)_p \lambda_0 \geq 0$$

Also Wärmekapazität

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \geq 0$$

($\delta Q_r = T ds \rightarrow \Sigma Q_r = C_p dT$ für rev., isobare Prozesse)

Für isochore Prozesse:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \geq 0$$

(Cyllische Fundamentalggl. $T ds = du + p dv$ (rev.))

$$\Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Spezifische Wärme

Wärmekapazität pro Mol

$$c_v := T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

spezifische Wärme

(Materialeigenschaft, mengen-

(s molare Entropie, u molare innere Energie) unabhängig)

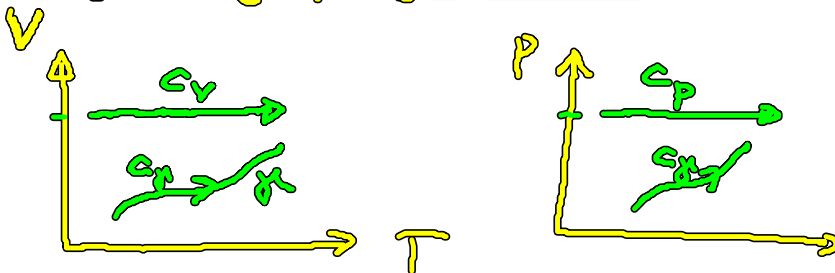
Mit der molaren Enthalpie $h(s, p) = u + pv$:

$$dh = du + p dv + v dp = T ds - p ds + p ds + v dp$$

$$c_p := T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

Verallg. auf polytrophe Prozesse

(bel. Kurve γ im Raum der unabh. therm. Var.)



$$c_\gamma := T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\gamma$$

polytrophe spezif. Wärme

ideales Gas $p \cdot v = RT \Rightarrow c_p - c_v = R$

Statistische Interpretation

Betrachte Kumulanten $C_\nu = \langle b^\nu \rangle$ der Bitzahl
 definiert durch Kumulantengenerierende (§1.1) $b = -\ln g$

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle e^{\alpha b} \rangle = \ln \text{tr} \left(g e^{\alpha b} \right) = \ln \text{tr} \left(g^{1-\alpha} \right) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha^\nu}{\nu!} C_\nu$$

Es gilt:

$$C_1 = \langle b \rangle = -\text{tr} (g \ln g) = -I = \frac{S}{k} \quad (\text{Entropie})$$

$$C_2 = \langle b^2 \rangle_c = \langle (\Delta b)^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad \underline{\text{Bitzahlvarianz}}$$

Verallg. kanon. Verteilung: $g = e^{-\beta H^\nu}$

$$\Rightarrow b = -\beta + \lambda_\nu M^\nu$$

$$\Rightarrow \Delta b := b - \langle b \rangle = \lambda_\nu (M^\nu - \langle M^\nu \rangle) = \lambda_\nu \Delta M^\nu$$

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \lambda_\nu \lambda_\mu \langle \Delta M^\nu \Delta M^\mu \rangle$$

Fluktuations-Dissipations-Theorem (§1.3)

$$\langle \Delta M^\nu \Delta M^\mu \rangle = - \frac{\partial \langle M^\mu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = - \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu}$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta b)^2 \rangle = - \lambda_\nu \lambda_\mu \frac{\partial \langle M^\mu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = - \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial \lambda_\nu} \lambda_\mu$$

kanon. Verteil. $\lambda_0 = \frac{1}{kT}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda_0} \right) = - \frac{T}{\lambda_0} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$

$$\Rightarrow \boxed{\langle (\Delta b)^2 \rangle = \frac{1}{k} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{k}} \quad \text{Wärmekapazität für konst. V}$$

Druckensemble mit $\alpha_0 = \frac{1}{kT}$, $\alpha_1 = \frac{p}{kT} = \underline{\text{const.}}$:

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \frac{C_p}{k}$$

$$\Rightarrow C_v, C_p \geq 0$$

Eigenschaften der Kumulanten :

additiv für unkorrelierte Systeme :

$$g = g^I g^{II} \Rightarrow b = b^I + b^{II}$$

$$\text{allg. } \delta C_v = \frac{C_v^I + C_v^{II} - C_v}{C_v^I + C_v^{II}} \text{ ist Maß für Korrel. zweier Subsysteme}$$

($\delta C_v = 0$: unkorrel.
 $\delta C_v > 0$: korreliert)

Besonders empfindl. bzgl. Korrelationen ist C_2 :

$$g = g^I g^{II} (1 + \varepsilon)$$

$$\Rightarrow \delta C_1 \sim \varepsilon^2$$

$$\delta C_2 \sim \varepsilon$$

Konsequenz : Empfindlichkeit gegen interne Korrel. führt zu drast. Singularitäten der spezif. Wärmern an krit. Pkt. von Phasenübergängen (krit. Korrelationen)

s. F. Schlegel u. E. Schöll: Z. Phys. B51, 61 (1982)

→ Verallg. des Dissip.-Flukt.-Theorems
auf höhere Kumulanten

$$\langle M^l \rangle_c = (kT)^{l-1} \left(\frac{\partial^l}{\partial \lambda^{l-1}} \langle M \rangle_S \right)_{\lambda=0} \quad \lambda = \frac{F}{kT}$$

3.7 Tieftemperaturverhalten

3. Hauptsatz (Nernst-Theorem, 1906; Planck)

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ für einfache, kondensierte Systeme

Beweis in der statist. Thermodynamik:

Grund: diskrete qu. Energieniveaus E_n

Wahrsch. für Mikrozustand $P_n = \exp(\gamma - \beta E_n)$ (kanon.)

↳ ↳ Energie E_n (g_n -fach entartet)

$$P(E_n) = g_n \exp(\gamma - \beta E_n)$$

E_0 Grundzustand ($E_0 < E_1 < \dots < E_n$)

$$\frac{P(E_n)}{P(E_0)} = \frac{g_n}{g_0} \exp[-\beta(E_n - E_0)]$$

Tieftemp. Bereich:

$$E_1 - E_0 \gg kT$$

$$\Rightarrow \frac{P(E_n)}{P(E_0)} \approx 0$$

Entropie des Systems im Grundzustand:

$$S = -k \sum_{n=0}^{\infty} g_n P_n \ln P_n \approx -k g_0 \frac{1}{g_0} \ln \frac{1}{g_0} = k \ln g_0$$

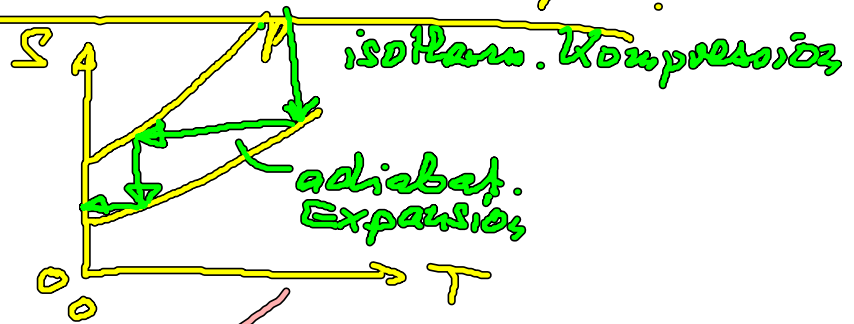
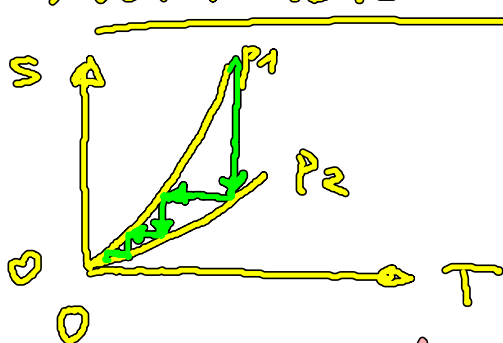
Annahme: $g_0 \ll f$ ($f = \nu N_A \sim 10^{23}$ Moleküle/Mol
 \uparrow
 Zahl der Freiheitsgrade/Molekül)

$$S = k \ln g_0 < k (\ln \nu + \ln N_A) \ll k N_A$$

≈ 0 auf mikroscop. Skala

$= 0$ falls Grundzust. nicht entartet ($g_0=1, \ln g_0=0$)

\Rightarrow Un erreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. \square



verträglich mit 3.HS:

3.HS

$T=0$ nicht in endl.
 vielen Schritten
 erreichbar!